

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
 US Department of Commerce  
 United States Patent and Trademark  
 Office, PCT  
 2011 South Clark Place Room  
 CP2/5C24  
 Arlington, VA 22202  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year)  
 12 December 2000 (12.12.00)

International application No.  
 PCT/EP00/03757

Applicant's or agent's file reference  
 PCT 1166-00983/tr

International filing date (day/month/year)  
 26 April 2000 (26.04.00)

Priority date (day/month/year)  
 03 May 1999 (03.05.99)

Applicant

LEHMANN, Dieter et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:  
 13 November 2000 (13.11.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO  
 34, chemin des Colombettes  
 1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Pascal Piriou

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**VEREINBAR ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

**PCT**

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>PCT 1166-00983/tr</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b>	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/ EP 00/ 03757</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>26/04/2000</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>03/05/1999</b>
Anmelder  <b>L. BRUEGGEMANN KG</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 5 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

**1. Grundlage des Berichts**

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☒ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

**4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung**

☐ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☒ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

**CARBOXYLFUNKTIONELLES ADDITIV ZUR AUFKONDENSIERUNG VON POLYAMIDEN**

**5. Hinsichtlich der Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr.   --

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ keine der Abb.

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**Translation**

PATENT COOPERATION TREATY

**PCT**

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference PCT 1166-00983/tr	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/03757	International filing date (day/month/year) 26 April 2000 (26.04.00)	Priority date (day/month/year) 03 May 1999 (03.05.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08G 81/00		
Applicant L. BRUEGGEMANN KG SPRIT- UND CHEMISCHE FABRIK		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

Date of submission of the demand 13 November 2000 (13.11.00)	Date of completion of this report 01 August 2001 (01.08.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/03757

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☒ the international application as originally filed.
- ☐ the description, pages 1-33, as originally filed,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☐ the claims, Nos. 1-17, as originally filed,  
 Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages 1-33
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/03757

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims	2-5, 7-17	YES
	Claims	1, 6	NO
Inventive step (IS)	Claims	2-5, 7-17	YES
	Claims	1, 6	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-17	YES
	Claims		NO

## 2. Citations and explanations

This report makes reference to the following document:

D1: A. Valenza et al. Int. Polym. Process. (1994), 9(3), 240-5 & Chemical Abstracts No. 122:82753 (mentioned in the application).

On the priority date of the present application, a method for improving the mechanical properties of polyamides, that is for increasing their condensation degree, was already known from document D1. In that method, the polyamides were reacted with polycarbonates, that is with compounds having at least two carbonate units, for example bisphenol-A-polycarbonate (see the abstract of D1).

The subject matter of Claim 1 of the present application is therefore anticipated by D1 and the application does not meet the requirements of PCT Article 33(2). The objection for lack of novelty also applies to independent Claim 6.

However, the subject matter of Claims 2-5 and 7-17 is neither mentioned nor suggested by the cited prior art.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

16


# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

REC'D 03 AUG 2001

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts PCT 1166-00983/har	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/03757	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 26/04/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 03/05/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08G69/00		
Anmelder L. BRUEGGEMANN KG SPRIT- UND CHEMISCHE F... et al.		
<p>1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p><input type="checkbox"/> Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).</p> <p>Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.</p>		
<p>3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <ul style="list-style-type: none"><li>I <input checked="" type="checkbox"/> Grundlage des Berichts</li><li>II <input type="checkbox"/> Priorität</li><li>III <input type="checkbox"/> Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit</li><li>IV <input type="checkbox"/> Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung</li><li>V <input checked="" type="checkbox"/> Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung</li><li>VI <input type="checkbox"/> Bestimmte angeführte Unterlagen</li><li>VII <input type="checkbox"/> Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung</li><li>VIII <input type="checkbox"/> Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung</li></ul>		
Datum der Einreichung des Antrags  13/11/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  01.08.2001	
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Puttins, U  Tel. Nr. +49 89 2399 8661	



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**I. Grundlage des Berichts**

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):  
**Beschreibung, Seiten:**

1-33                      ursprüngliche Fassung

**Patentansprüche, Nr.:**

1-17                      ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,              Seiten:
- ☐ Ansprüche,                Nr.:
- ☐ Zeichnungen,              Blatt:

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

**V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

**1. Feststellung**

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	2-5,7-17
	Nein: Ansprüche	1,6
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	2-5,7-17
	Nein: Ansprüche	1,6
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-17
	Nein: Ansprüche	

- 2. Unterlagen und Erklärungen  
siehe Beiblatt**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**Zu Punkt V**

**Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit und der erfinderischen Tätigkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

Es wird auf das folgende Dokument verwiesen:

D1: A. Valenza et al., Int. Polym. Process. (1994), 9(3), 240-5 & Chemical Abstracts Nr. 122:82753 (In der Anmeldung erwähnt)

Aus Dokument D1 war am Prioritätstag vorliegender Anmeldung bereits ein Verfahren zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, also zur Erhöhung des Kondensationsgrades von Polyamiden bekannt, bei dem die Polyamide mit Polycarbonaten, d.h. mit Verbindungen mit mindestens zwei Carbonateinheiten, z.B. Bisphenol-A-Polycarbonat, zur Umsetzung gebracht werden (siehe D1, Abstrakt).

Damit ist der Gegenstand des Anspruchs 1 vorliegender Anmeldung durch D1 neuheitsschädlich vorweggenommen, die Anmeldung erfüllt somit nicht die Erfordernisse des Art. 33(2) PCT. Die Beanstandung der Neuheit betrifft auch den unabhängigen Anspruch 6.

Dagegen wird der Gegenstand der Ansprüche 2-5 und 7-17 weder in dem zitierten Stand der Technik genannt noch durch ihn nahegelegt.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :</b> <b>C08G 69/00</b>	<b>A2</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 00/66650</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 9. November 2000 (09.11.00)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP00/03757 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 26. April 2000 (26.04.00) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 199 20 336.9 3. Mai 1999 (03.05.99) DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> L. BRUEGGEMANN KG SPRIT- UND CHEMISCHE FABRIK [DE/DE]; Salzstrasse 123-131, D-74076 Heilbronn (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> LEHMANN, Dieter [DE/DE]; Elsa-Brandström-Weg 7, D-01640 Coswig (DE). TITZSCHKAU, Klaus [DE/DE]; Löwensteinerstrasse 45, D-71543 Wüstenrot (DE). <b>(74) Anwalt:</b> GRÜNECKER, KINKELDEY, STOCKMAIR & SCHWANHÄUSSER; Maximilianstrasse 58, D-80538 München (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>
<b>(54) Title:</b> METHOD FOR CONDENSING POLYAMIDES <b>(54) Bezeichnung:</b> VERFHAREN ZUR AUFKONDENSIERUNG VON POLYAMIDEN <b>(57) Abstract</b> The invention relates to a method for condensing polyamides, using an additive containing carbonate units. Said inventive method achieves a reliable and rapid condensation. <b>(57) Zusammenfassung</b> Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufkondensierung von Polyamiden unter Verwendung eines Additivs mit Carbonateinheiten. Damit wird eine sichere und schnellere Aufkondensation erreicht.		

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshon	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

## Verfahren zur Aufkondensierung von Polyamiden

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Additiv zur Aufkondensierung von Oligo- und/oder (Co-)Polyamiden, dessen Verwendung zur Aufkondensierung von Oligo- und/oder (Co-)Polyamiden sowie ein Verfahren zur Aufkondensierung von Oligo- und/oder (Co-)Polyamiden.

Polyamide sind Makromoleküle, die in der Hauptkette die Gruppierung  $\text{-CO-NH-}$  enthalten. Man erhält sie entweder aus zwei verschiedenen bifunktionellen Monomerbausteinen, von denen jeder zwei gleiche reaktive Gruppen, z.B.  $\text{-NH}_2$  bzw.  $\text{-COOH}$ , enthält, oder aus einheitlichen bifunktionellen Bausteinen, die je eine Amino- und Carboxylgruppe tragen oder ausbilden können. Die Hauptvertreter sind Polyamid 6,6 und Polyamid 6. Die Polyamidbausteine können in weitem Umfang variiert werden (A. Echte, Handbuch der technischen Polymerchemie). Polyamide werden beispielsweise durch Polykondensationsreaktionen bzw. durch ringöffnende Polymerisation von Lactamen hergestellt. Die Molmasse der Polyamide hängt stark von den Verfahrensbedingungen ab. Da die technischen Eigenschaften der Polyamide einerseits von der Herstellung, d.h. von der Molmasse und vom Gehalt an Monomeren, Oligomeren und Aminoendgruppen, und andererseits von der Verarbeitung, d.h. vom Kristallisationsgrad und vom Wassergehalt, abhängen, werden hohe Anforderungen an die Verfahrensweise gestellt, um bestimmte Polyamide mit gleichbleibender Qualität herzustellen. Wesentlich ist auch, vor allem im Spinnprozeß, der Ausschluß von festen Verunreinigungen und Gelteilchen sowie eine sachgemäße Lagerung des Granulats unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß.

Es ist daher weit verbreitet, die Herstellung von Polyamiden in zwei Prozeßstufen zu teilen. Zuerst wird ein sogenanntes Vorkondensat hergestellt, das dann von den individuellen Anwendern in einem zweiten Schritt weiter modifiziert wird, beispielsweise durch Aufkondensation und Zumischen von Zuschlagstoffen, um so die gewünschten Eigenschaften des Endproduktes einzustellen.

Solch ein Zweischnittverfahren ist vor allem dahingehend vorteilhaft, daß, abhängig von der Verarbeitungsart, die gewünschten Verarbeitungseigenschaften gezielt eingestellt werden können. So sollen beispielsweise Polyamide, die in Spritzgießverfahren verarbeitet werden, einen höheren Schmelzindex (MFI) aufweisen als Polyamide, die als thermoplastische Extrusionsmassen Einsatz finden. Extrusionsmassen haben üblicherweise eine höhere relative Molekülmasse und damit eine höhere Schmelzviskosität bzw. einen niedrigeren Schmelzindex, verglichen mit Spritzgußmassen aus den gleichen Werkstoffen. Höhere Schmelzviskositäten bzw. niedrigere Schmelzindices ermöglichen unter anderem ein besseres Stehvermögen nach dem Austritt aus der Düse beim Extrudieren. Höhere relative Molmasse, höhere Schmelzviskosität bzw. verringerter Schmelzindex ist außerdem mit verbesserten mechanischen Werten verbunden. Die Verarbeitung im Spritzguß ist jedoch schwieriger.

Es gibt eine ganze Reihe von Verfahren, die eine gezielte Aufkondensierung von Oligo- und/oder (Co-)Polyamiden ermöglichen, um so die gewünschten Eigenschaften einzustellen.

Beispielsweise offenbaren die DE-A-4 136 082, die DE-A-4 136 083, die DE-A-4 136 081, die DE-A-4 136 078 sowie die DE-A-4 136 079 Verfahren zur Herstellung von schnell aufkondensierten Polyamiden. Dabei werden als Additive zur schnellen Aufkondensierung Diisocyanate, verkappte bzw. blockierte Diisocyanate oder Oligo- und/oder Polyurethane verwendet.

Ein weiteres Beispiel zur Einstellung der Viskosität von Polyamidschmelzen offenbart die EP-A-408957. Zur Viskositätserhöhung von Lactamschmelzen werden dort bestimmte (Co-)Polyamide, welche sich in der Lactamschmelze lösen, verwendet. M. Xanthos beschreibt darüberhinaus in *Reactive Extrusion, Principles and Practice*, Hanser, München (1992) die Verwendung von Epoxidverbindungen zur Aufkondensierung von Polyamiden.

Weiterhin ist auch das reaktive Mischen von Polyamiden mit Polycarbonaten bekannt. Beispielsweise offenbaren A. Valenza et al. in *Intern. Polymer Processing IX 3* (1994), daß Polyamid 6 unter bestimmten Bedingungen mit Polycarbonaten umgesetzt werden kann. Dabei entstehen aus den eigentlich nicht mischbaren Polymeren durch chemische

Reaktionen unter anderem Blockcopolymere, was zu einer Verbesserung z.B. der Lösungsmittelbeständigkeit von Polycarbonaten führt. Allerdings werden nur dann Reaktionen erreicht, wenn ein hoher Anteil an  $\text{NH}_2$ -Endgruppen in dem verwendeten Polyamid vorliegt. Polyamide mit  $\text{COOH}$ -Endgruppen reagieren laut dieser Publikation nicht.

Weiterhin bietet Ciba-Geigy ein Additiv zur Stabilisierung von Polyamiden beim Recycling an (EB 35-50). Damit soll der Abbau beim Recycling durch Hydrolyse kompensiert werden. Allerdings zeigt die Produktinformation selber, daß der Schmelzindex des stabilisierten Polyamids bei mehrfacher Verarbeitung wieder ansteigt, d.h. es ist keine Mehrfachextrusion möglich.

Die im Stand der Technik beschriebenen Verfahren weisen verschiedene Nachteile auf. Zum einen ist die Verwendung von Diisocyanaten in freier, blockierter oder verkappter Form dahingehend nachteilhaft, daß die z.T. hohe Toxizität der entstehenden freien Verbindungen besondere Schutzmaßnahmen bei der Verwendung erfordert. Die Dosierung in Produktionsmaschinen ist darüberhinaus problematisch. Weiterhin besitzen diese Verbindungen eine so hohe Reaktivität, daß teilweise eine sehr schnelle Reaktion unter Gelbildung und Vernetzung erfolgt, was zu unerwünschten Schwankungen in der Produktqualität und zu Inhomogenitäten im Endprodukt führt und beispielsweise in Spinnverfahren Störungen verursacht.

Der Zusatz der (Co-)Polyamide ist auf die in der oben genannten europäischen Patentanmeldung angegebenen Lactamschmelzen beschränkt und führt außerdem zu einer wesentlichen Verteuerung der Endprodukte, da eine große Menge an Additiv zugesetzt werden muß.

Insgesamt zeigen die modifizierten Polyamide des Standes der Technik keine stabilen Weiterverarbeitungseigenschaften, d.h. eine Mehrfachextrusion ist nur mit einer Verschlechterung von mechanischen Eigenschaften möglich. Dies ist für viele Anwendungen nicht akzeptabel, da der beispielsweise in einem Spinnprozeß anfallende Abfall als reines Polymer oft nur unter erneuter Modifizierung wiederverwendbar ist. Darüberhinaus reagieren die in den oben beschriebenen Verfahren eingesetzten Additive häufig mit anderen Zuschlagstoffen, wie Stabilisatoren oder Verarbeitungs-

hilfsmitteln, was zu Nebenreaktionen und zu unerwünschten Verfärbungen führt und einen erhöhten und damit teureren Einsatz der Additive nötig macht.

Es ist deshalb die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die oben genannten Probleme des Standes der Technik zu lösen und ein Verfahren zur Aufkondensierung von Oligo- und/oder (Co-)Polyamiden zur Verfügung zu stellen, das es ermöglicht, die gewünschten Eigenschaften von Polyamiden stabil und sicher einzustellen, wobei auch eine Mehrfachverarbeitung des erhaltenen Aufkondensationsproduktes möglich sein sollte.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Aufkondensierung von Oligo- und/oder (Co-)Polyamiden gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß als Additiv zur Aufkondensierung mindestens eine Verbindung mit mindestens zwei Carbonateinheiten verwendet wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Aufkondensierung von Oligo- und/oder (Co-)Polyamiden, ohne daß es zur Gelbildung und damit zu Inhomogenitäten kommt. Weiterhin ist das dabei erfindungsgemäß verwendete Additiv nicht oder deutlich weniger toxisch als die bisher eingesetzten Diisocyanate und Epoxyverbindungen und eine mehrfache Verarbeitung des erhaltenen Aufkondensationsproduktes ist sowohl in trockener als auch in feuchter Form möglich, ohne daß es zu einem Abfall der wichtigen mechanischen Kennwerte kommt.

Weiterhin stellt die vorliegende Erfindung die Verwendung mindestens einer Verbindung mit mindestens zwei Carbonateinheiten zur Aufkondensierung von Oligo- und/oder (Co-)Polyamiden zur Verfügung.

Darüberhinaus stellt die vorliegende Erfindung ein Additiv zur Aufkondensierung von Oligo- und/oder (Co-)Polyamiden zur Verfügung.

Im folgenden wird die vorliegende Erfindung näher beschrieben, wobei der Ausdruck Aufkondensierung bzw. Aufkondensieren synonym mit den Begriffen Modifizierung bzw. Modifizieren verwendet wird. Alle Verhältnisse, so nicht anders angegeben, beziehen sich auf das Gewicht, alle Molgewichtsangaben sind Gewichtsmittel.



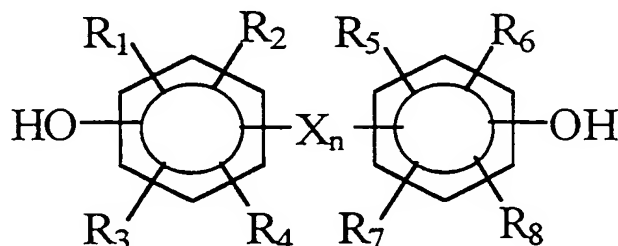
In dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Aufkondensierung von Oligo- und/oder (Co-)Polyamiden können alle möglichen Polyamide verwendet werden. Illustrative Beispiele davon sind PA 6, PA 11, PA 12, PA 6,6, PA 6,10, PA 6,11, PA 6,12, PA 6,6/6, PA 4,6, PA 6-T, PA 6,6-T, Trogamide (Creanova), teilaromatische Polyamide sowie die entsprechenden Copolyamide, Mischungen von Polyamiden und thermoplastisch verarbeitbare Aramide. Erfindungsgemäß einsetzbar sind beispielsweise auch Blockcopolymere aus Polyamiden und Polyethern, die wegen ihrer interessanten mechanischen Eigenschaften als thermoplastische Elastomere in zahlreichen Bereichen Anwendung finden.

Bevorzugt haben die Ausgangsverbindungen Molgewichte von größer als 5000, insbesondere bevorzugt von größer als 10.000. Bevorzugt sind die aufzukondensierenden Oligo- und/oder (Co-)Polyamide solche, die z.T. noch Aminogruppen aufweisen. Diese können als End- aber auch als Seitengruppen vorliegen.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird mindestens eine Verbindung mit mindestens zwei Carbonateinheiten in einem Mengenverhältnis von 0,005 bis 10 Gew.-% eingesetzt, berechnet auf der Grundlage der Carbonateinheiten im Verhältnis zum eingesetzten Oligo- und/oder (Co-)Polyamid. Vorzugsweise liegt das oben beschriebene Verhältnis im Bereich von 0,01 bis 5,0 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 3 Gew.-%.

Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Additiv zur Aufkondensierung der Oligo- und/oder (Co-)Polyamide ist mindestens eine Verbindung mit mindestens zwei Carbonateinheiten. Diese Verbindung kann niedermolekular, oligomer oder polymer sein. Sie kann vollständig aus Carbonateinheiten bestehen oder sie kann noch weitere Einheiten aufweisen. Diese sind vorzugsweise Oligo- oder Poly-amid-, -ester-, -ether-, -etheresteramid- oder -esteramideinheiten. Solche Verbindungen können durch bekannte Oligo- oder Polymerisationsverfahren bzw. durch polymeranaloge Umsetzungen hergestellt werden. Die dazu nötigen Kenntnisse sind dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt.

Besteht die Verbindung mit mindestens zwei Carbonateinheiten nur aus Carbonateinheiten, so sind diese bevorzugt gewählt aus Einheiten auf Grundlage von Verbindungen der Formel



wobei

$n$  0 oder 1 ist;

$X$   $-O-$ ;  $-S-$ ;  $-S-S-$ ;  $-SO-$ ;  $-SO_2-$ ;  $-SO_2-NR_{12}-$ ;  $-CO-$ ;  $-CO-O-$ ;

$-CO-NH-$ ;  $-CH_2-$ ;  $-C(CH_3)_2-$ ;  $-NR_9-$ ;  $-C(CF_3)_2-$  oder  $-CR_{10}R_{11}-$  bedeutet;

$R_1$  bis  $R_8$ , jeweils unabhängig, H, Alkyl oder Halogen bedeuten;

$R_9$  H, Alkyl oder Acyl bedeutet; wobei  $R_{10}$  und  $R_{11}$  miteinander unter Bildung eines Ringes verbunden sind und  $R_{12}$  Alkyl oder Acyl bedeutet.

Die Alkylgruppe ist vorzugsweise eine Gruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere bevorzugt mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen. Diese Gruppen können optional substituiert sein. Bevorzugte Beispiele von Substituenten sind Halogene (Cl, Br, F, I) und Alkoxygruppen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen.

Die Acylgruppe ( $-COR$ ) ist vorzugsweise eine Acylgruppe, in der R H, Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder Aryl ist. Die Arylgruppe ist vorzugsweise eine Arylgruppe mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, die optional substituiert sein kann. Bevorzugt ist die Arylgruppe eine Phenylgruppe. Insbesondere bevorzugt ist R Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen. Der durch  $R_{10}$  und  $R_{11}$  gebildete Ring kann ein gesättigter oder ungesättigter Ring mit oder ohne Heteroatome sein. Bevorzugt ist dieser Ring ein 3- bis 12-gliedriger Ring, insbesondere bevorzugt ein 5- bis 8-gliedriger Ring. Weiter bevorzugt ist dieser Ring ein gesättigter Ring ohne Heteroatom. Insbesondere bevorzugt ist ein  $C_6$ -Ring.

Weiter bevorzugt sind Carbonateinheiten auf Grundlage von Dioxydiphenylalkanen, wie Bisphenol A, Bisphenol B, Bisphenol F, halogenierten Bisphenolen, wie 3,3',5,5'-Tetrachlor- oder 3,3',5,5'-Tetrabrombisphenol A, oder alkylierten Bisphenolen, wie 3,3',5,5'-Tetramethylbisphenol A. Insbesondere bevorzugt sind Carbonateinheiten auf der Grundlage von Bisphenol A und Bisphenol F.

Solche Verbindungen haben bevorzugt ein Molekulargewicht von weniger als 50.000, besonders bevorzugt von 1.000 bis 30.000 und insbesondere bevorzugt von 5.000 bis 20.000.

Umfaßt die Verbindung mit mindestens zwei Carbonateinheiten noch weitere, wie oben definierte Einheiten, so sind diese bevorzugt unter den folgenden ausgewählt:

Amideinheiten: Amideinheiten, abgeleitet von PA 6, PA 11, PA 12, PA 6,6, PA 6,10, PA 6,11, PA 6,12, PA 6,6/6, PA 4,6 PA 6-T, PA 6,6-T, Trogamiden (Creanova), teilaromatischen Polyamiden sowie den entsprechenden Copolyamiden, Mischungen von Polyamiden und thermoplastisch verarbeitbaren Aramiden. Bevorzugt sind Amideinheiten abgeleitet von PA 6 und PA 6,6.

Estereinheiten: Estereinheiten, abgeleitet von aliphatischen, aromatischen oder gemischt aromatisch/aliphatischen Polyestern, wie PET, PBT, PDCT, PCL, PHB, Polymilchsäure, Polytetramethylenadipat, Poly(4-hydroxybenzoesäure) und Polykondensaten aus Bisphenol A und Phthalsäuren. Bevorzugt sind Estereinheiten abgeleitet von gemischt aromatisch/aliphatischen Polyestern. Ethereinheiten: Ethereinheiten, abgeleitet von Polyethern, wie Polyalkylenglykolen (PEG, PPG, Polyepichlohydrine), Epoxyharzen, Polytetrahydrofuranen, Polyoxetanen, Polyphenylethern, Polyarylethern (Poly(oxy-2,6-dimethyl-p-phenylen), Poly(oxy-2,6-diphenyl-p-phenylen)) oder Polyetheretherketonen. Bevorzugt sind Ethereinheiten abgeleitet von Polyalkylenglykolen.

Esteramid- bzw. Etheresteramideinheiten: Abgeleitet von den oben genannten Amid-, Ester- und Ethereinheiten.

Umfaßt die Verbindung mit mindestens zwei Carbonateinheiten ssolche Einheiten, so liegen diese bevorzugt in Form von Blöcken vor. Diese Blöcke haben vorzugsweise ein

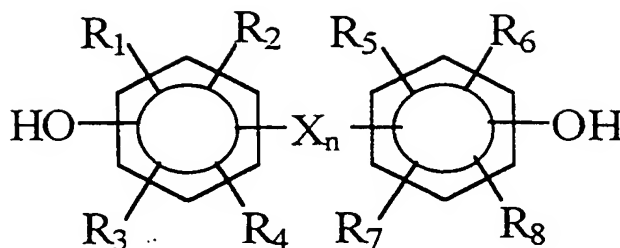
Molgewicht von weniger als 50.000, besonders bevorzugt von 30.000 bis 1.000 und insbesondere bevorzugt von 5.000 bis 20.000.

Bevorzugt ist das erfindungsgemäß verwendete Additiv ein Blockcopolymer vom AB- oder  $A[BA]_{n \geq 1}$ -Typ. Dabei stellt A einen Carbonatblock und B einen Nichtcarbonatblock dar. Vorzugsweise wird als Block B ein Oligo- oder Polyamidblock und/oder ein Oligo- oder Polyesterblock und/oder ein Oligo- oder Polyetherblock und/oder ein Oligo- oder Polyetheresteramidblock und/oder ein Oligo- oder Polyesteramidblock oder Gemische oder (Block-)Copolymere davon eingesetzt. Beispiele und bevorzugte Ausführungsformen davon sind vorstehend beschrieben. Vorzugsweise ist n in dieser Formel 1 bis 3.

Dabei ist das Verhältnis von A zu B vorzugsweise 99:1 bis 5:95, insbesondere bevorzugt 95:5 bis 20:80, bezogen auf das Gewicht. Der Block B, der nicht aus Carbonateinheiten besteht, hat vorzugsweise eine Molmasse im Bereich von weniger als 50.000, besonders bevorzugt im Bereich von 30.000 bis 1.000, insbesondere bevorzugt im Bereich von 20.000 bis 5.000.

Besonders bevorzugt ist der Block B ein Oligo- oder Polyamidblock, insbesondere aus Polyamid 6, vorzugsweise mit einem Molekulargewicht von 20.000 bis 10.000.

Der Carbonatblock A umfasst erfindungsgemäß mindestens zwei Carbonateinheiten, die aliphatisch, aromatisch oder aliphatisch-aromatisch sein können. Vorzugsweise hat dieser Block eine Molmasse von unter 50.000, besonders bevorzugt von 1.000 bis 30.000 und insbesondere bevorzugt von 5.000 bis 20.000. Erfindungsgemäß sind sowohl Blöcke aus nur einem Typ an Carbonateinheiten als auch Blöcke aus mehr als einem Typ an Carbonateinheiten geeignet, wie beispielsweise Einheiten auf Grundlage von Verbindungen der Formel



wobei

$n$  0 oder 1 ist;

$X$   $-O-$ ;  $-S-$ ;  $-S-S-$ ;  $-SO-$ ;  $-SO_2-$ ;  $-SO_2-NR_{12}-$ ;  $-CO-$ ;  $-CO-O-$ ;

$-CO-NH-$ ;  $-CH_2-$ ;  $-C(CH_3)_2-$ ;  $-NR_9-$ ;  $-C(CF_3)_2-$  oder  $-CR_{10}R_{11}-$  bedeutet;

$R_1$  bis  $R_8$ , jeweils unabhängig, H, Alkyl oder Halogen bedeuten;

$R_9$  H, Alkyl oder Acyl bedeutet; wobei  $R_{10}$  und  $R_{11}$  miteinander unter Bildung eines Ringes verbunden sind und  $R_{12}$  Alkyl oder Acyl bedeutet.

Die Alkylgruppe ist vorzugsweise eine Gruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere bevorzugt mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen. Diese Gruppen können optional substituiert sein. Bevorzugte Beispiele von Substituenten sind Halogene (Cl, Br, F, I) und Alkoxygruppen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen.

Die Acylgruppe ( $-COR$ ) ist vorzugsweise eine Acylgruppe, in der  $R$  H, Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder Aryl ist. Die Arylgruppe ist vorzugsweise eine Arylgruppe mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, die optional substituiert sein kann. Bevorzugt ist die Arylgruppe eine Phenylgruppe. Insbesondere bevorzugt ist  $R$  Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen. Der durch  $R_{10}$  und  $R_{11}$  gebildete Ring kann ein gesättigter oder ungesättigter Ring mit oder ohne Heteroatome sein. Bevorzugt ist dieser Ring ein 3- bis 12-gliedriger Ring, insbesondere bevorzugt ein 5- bis 8-gliedriger Ring. Weiter bevorzugt ist dieser Ring ein gesättigter Ring ohne Heteroatom. Insbesondere bevorzugt ist ein  $C_6$ -Ring. Die Arylgruppe ist vorzugsweise eine Arylgruppe mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, die optional substituiert sein kann. Bevorzugt ist die Arylgruppe eine Phenylgruppe.

Bevorzugte Beispiele von Carbonateinheiten sind Oligo- und Polycarbonatblöcke von Dioxydiphenylalkanen, wie Bisphenol A, Bisphenol B, Bisphenol F, halogenierten Bisphenolen, wie 3,3',5,5'-Tetrachlor- oder 3,3',5,5'-Tetrabrombisphenol A, oder alkylierten Bisphenolen, wie 3,3',5,5'-Tetramethylbis-phenol A. Bevorzugt sind dabei Blöcke aus Bisphenol A und/oder Bisphenol F.

Die Verbindung mit mindestens zwei Carbonateinheiten hat vorzugsweise einen Schmelzindex, der vergleichbar oder höher als der Schmelzindex der aufzukondensierenden Oligo- und/oder (Co-)Polyamide ist. Dies ermöglicht eine gute und gleichmäßige Verteilung der Verbindung mit mindestens zwei Carbonateinheiten in der Schmelze. Bevorzugt hat die Verbindung mit mindestens zwei Carbonateinheiten einen Schmelzindex im Bereich von 10 bis 350, insbesondere bevorzugt von 20 bis 300, jeweils bei vergleichbaren Meßbedingungen von beispielsweise 240°C; 2,16 kg für Polyamid-6.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren können weiterhin die üblichen Zuschlagstoffe verwendet werden, die bei der Herstellung von Polyamidprodukten Verwendung finden. Illustrative Beispiele davon sind Färbemittel, Flammverzögerer und -schutzmittel, Stabilisatoren, Füllstoffe, Gleitfähigkeitsverbesserer, Formentrennmittel, Schlagzähmodifikatoren, Kristallisationsbeschleuniger, Antistatika, Schmiermittel, Verarbeitungshilfsmittel sowie weitere Polymere, die mit Polyamiden üblicherweise compoundiert werden.

Beispiele dieser Zuschlagstoffe sind wie folgt:

Färbemittel: Titandioxid, Bleiweiß, Zinkweiß, Liptone, Antimonweiß, Ruß, Eisenoxidschwarz, Manganschwarz, Kobaltschwarz, Antimonschwarz, Bleichromat, Mennige, Zinkgelb, Zinkgrün, Cadmiumrot, Kobaltblau, Berliner Blau, Ultramarin, Manganviolett, Cadmiumgelb, Schweinfurter Grün, Molybdänorange und -rot, Chromorange und -rot, Eisenoxidrot, Chromoxidgrün, Strontiumgelb, Molybdänblau, Kreide, Ocker, Umbra, Grünerde, Terra di Siena gebrannt und Graphit.

Flammverzögerer und Flammschutzmittel: Antimontrioxid, Hexabromcyclododecan, Tetrachlor- oder Tetrabrombisphenol und halogenierte Phosphate, Borate, Chlorparaffine, roter Phosphor.

Stabilisatoren: Metallsalze, insbesondere Kupfersalze und Molybdänsalze, Kupferkomplexe.

Füllstoffe: Glasfasern, Glaskugeln, Kieselgur, Talkum, Kaolin, Tone,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  und Aluminiumoxide.

Gleitfähigkeitsverbesserer und Schmiermittel:  $\text{MoS}_2$ , Paraffine, Fettalkohole, Stearate, Fettsäureamide.

Formentrennmittel und Verarbeitungshilfsstoffe: Wachse (Montanate), Montansäurewachse, Montanesterwachse, Polysiloxane, Stearate, Polyvinylalkohol,  $\text{SiO}_2$ , Calciumsilikate.

Schlagzähmodifikatoren: Polybutadien, EPM, EPDM, HDPE.

Antistatika: Ruß, mehrwertige Alkohole, Fettsäureester, Amine, Säureamide, quaternäre Ammoniumsalze.

Diese Zuschlagstoffe können in den üblichen, dem Fachmann bekannten Mengen verwendet werden.

Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene aufkondensierte Produkt kann entweder in Form von Granulat bis zur endgültigen Verwendung gelagert oder direkt zu den entsprechenden Endprodukten umgesetzt werden. Da das erhaltene Granulat ohne Probleme und ohne Abfall der mechanischen Kennwerte erneut extrudiert werden kann, ist eine Zwischenlagerung ohne Nachteil. Die direkte Verarbeitung zu den Endprodukten und die spätere Verarbeitung zu den entsprechenden Endprodukten erfolgt mit den üblichen, dem Fachmann gut bekannten Vorrichtungen und Verfahren, wie sie beispielsweise in A. Echte, Handbuch der Technischen Polymerchemie, VCH-Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1993, in Polymere Werkstoffe, herausgegeben von

H. Batzer, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1984 und in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 15, Verlag Chemie, Weinheim, 1978 beschrieben sind.

Die erfindungsgemäß aufkondensierten Polyamide zeichnen sich, insbesondere bei Polyamid-6, durch überraschend gute Schlagzähigkeit aus. Gleichzeitig ist eine erneute Extrusion, beispielsweise von Faserabfall, ohne zusätzliche Gabe von Additiv möglich, wobei kein Absinken wichtiger mechanischer Kennwerte auftritt. So wird weder die Zugfestigkeit, Biegefestigkeit, Reißdehnung noch der E-Modul nachteilig beeinflusst.

Da über die Zugabemenge der Verbindung mit mindestens zwei Carbonateinheiten und die Verfahrensparameter die Eigenschaften des aufkondensierten Polyamids über einen weiten Bereich variiert werden können, sind die erhaltenen Polyamide in vielen Bereichen einsetzbar.

Zum Beispiel können die Polyamide zum Faserspinnen verwendet werden mit dem Vorteil, daß anfallender Faserabfall ohne weitere Aufarbeitung recycelt werden kann. Auch Folienblasen und Folienpressen ist mit den erfindungsgemäß aufkondensierten Polyamiden möglich.

Es ist aber auch möglich, das erfindungsgemäße Verfahren so auszugestalten, daß die erhaltenen Polyamide durch Spritzguß geformt werden können, wodurch Formteile mit sehr guten mechanischen Eigenschaften erhalten werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt weiter die Erzeugung eines strukturviskosen Verhaltens in Polyamidschmelzen.

Strukturviskosität (weitere Bezeichnungen: Pseudoplastizität, Scherentzähung) ist eine Bezeichnung aus der Rheologie, unter der man eine der Dilatanz entgegengesetzte Erscheinung versteht. Dabei nimmt die Viskosität von fließenden Stoffen unter dem Einfluss zunehmender Schubspannung oder Schergeschwindigkeit ab. Die Viskositätsabnahme beruht auf der gleichmäßigen Ausrichtung der vorher ungeordneten Molekülknäuel unter dem Einfluss der zunehmenden Schubspannung (Römpf Chemie Lexikon, 9. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1992).



Im erfindungsgemäßen Verfahren wird durch die Verbreiterung der Molmassenverteilung bei der Aufkondensierung der Polyamide ein strukturviskoses Fließen in der Schmelze in Verarbeitungsprozessen, wie z.B. bei der Halbzeug- und Profilextrusion sowie beim Spritzgießen, erreicht. Mit steigender Schergeschwindigkeit sinkt die Schmelzviskosität, was gleichzeitig eine Senkung des Druckverlustes darstellt. Rheologisch ist unter hohen Schergeschwindigkeiten kein bzw. kaum ein Unterschied zu unmodifizierten Polyamiden feststellbar. Daher können für die Formgebung die üblichen Vorrichtungen und Modifikationen verwendet werden. Mit Absenkung der Schergeschwindigkeit, z.B. im Werkzeug, wirkt sich dagegen die höhere Schmelzviskosität vorteilhaft aus, da eine bessere Formgebung von Polyamiderzeugnissen erreicht werden kann.

Somit geht die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der erfindungsgemäß aufkondensierten Polyamide einher mit einer weiteren Verbesserung der Verfahrensführung zur Formgebung.

Die Variabilität des Verfahrens erlaubt aber auch die Herstellung von Polyamiden, die zum Tiefziehen, Profilextrudieren, Folienextrudieren und Blasformen geeignet sind.

Ferner sind die Additiv-Verbindungen in Form der Blockcopolymere, hier als erfindungsgemäß verwendbare Additive beschrieben, zur Kompatibilisierung von Polymerblends geeignet. Erfindungsgemäße Additive vom Blockcopolymertyp, z.B. vom AB-Typ oder vom  $A[BA]_{n \geq 1}$ -Typ, können zur Kompatibilisierung von Polymerblends aus Polymeren vom Typ A und Polymeren des Typs B verwendet werden.

Die Definitionen der Polymere vom Typ A bzw. vom Typ B sind hier wie oben für die Additive beschrieben. Alle bevorzugten Ausführungsformen der Additiv-Verbindungen, beschrieben im Zusammenhang mit dem Aufkondensieren von Polyamiden, sind auch hier bevorzugt.

Auch das erfindungsgemäße Additiv enthaltend mindestens ein Strukturelement der Formel (I), so wie es hier in der Anmeldung beschrieben ist, einschließlich aller bevorzugten Varianten, ist für die Verwendung zur Kompatibilisierung von Polymerblends geeignet.

Zum Beispiel eignet sich ein Additiv der Formel (I), (I-a) bzw. (II), in dem ein Polyamidblock mit einem Polycarbonatblock verknüpft ist, zur Kompatibilisierung von Polyamid-Polycarbonat-Blends. Das erfindungsgemäße Additiv sorgt hier nicht für eine Aufkondensierung der Polyamidkomponente, sondern dient der Grenzphasenmodifizierung der im Prinzip unverträglichen Blendpolymere, wodurch verbesserte Materialeigenschaften, wie die Erhöhung der Zugfestigkeit bei gleichzeitiger Verbesserung der Fließfähigkeit der Schmelze (Erhöhung des Schmelzindex, vorteilhaft für kürzere Zykluszeiten beim Spritzgießen bzw. für höhere Durchsätze in Extrusionsprozessen), erhalten werden.

Ebenso ist ein Einsatz als Schmelzkleber möglich.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in den üblichen Kunststoffverarbeitungs-vorrichtungen durchgeführt, die dem Fachmann gut bekannt sind. Diese Vorrichtungen sind Schmelzemischer und schließen Einwellen- und Doppelschneckenextruder, wobei die zwei Schnecken sich gleich oder gegenläufig drehen können, Schmelze-Knetwerkzeuge, wie Banbury-Mischer, Buss-Kneter und Planetwalzenextruder, ein. Vorzugsweise wird das Verfahren jedoch in gut mischenden Extrudern durchgeführt. Die dabei nötigen Verfahrensparameter und die spezifischen Ausgestaltungen der Vorrichtungen hängen von der Art der Ausgangsstoffe und den erwünschten Ergebnissen und Endprodukten ab, sind aber dem Fachmann gut bekannt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann so ausgestaltet sein, daß die mindestens eine Verbindung mit mindestens zwei Carbonateinheiten entweder direkt mit den aufzukondensierenden Oligo- und/oder (Co-)Polyamiden vorgemischt, aufgeschmolzen und zur Reaktion gebracht wird oder erst nach dem Aufschmelzen der Oligo- und/oder (Co-)Polyamide zu einem späteren Zeitpunkt zudosiert wird. Weiterhin ist es möglich, die mindestens eine Verbindung mit mindestens zwei Carbonateinheiten entweder als reine Substanz oder in Form eines Master-Batch einzusetzen. Die jeweiligen Ausgestaltungen des Verfahrens sind dem Fachmann geläufig und bieten die folgenden Vorteile.

Bei einer sofortigen Zumischung der Verbindung mit mindestens zwei Carbonateinheiten wird eine gute Durchmischung erreicht. Eine spätere Zudosierung ermöglicht es

beispielsweise, zunächst weitere Zuschlagstoffe mit der weniger viskosen Schmelze der Oligo- und/oder (Co-)Polyamide gut zu mischen. Erst anschließend erfolgt die Aufkondensierung und damit die Zunahme der Viskosität der Mischung, was aber keinen nachteiligen Effekt auf die Homogenität der Verteilung der Zuschlagstoffe hat. Dies ist insbesondere vorteilhaft, wenn partikelförmige Füllstoffe eingearbeitet werden sollen.

Im Fall der Einarbeitung von Glasfasern ist es allerdings bevorzugt, die mindestens eine Verbindung mit mindestens zwei Carbonateinheiten gleichzeitig mit den Glasfasern in die schon aufgeschmolzene Mischung zu geben. Dies stellt zum einen sicher, daß die Glasfasern nicht übermäßig mechanisch beansprucht und dabei zerstört werden, gleichzeitig kann durch die zügige, aber nicht zu schnelle Aufkondensationsreaktion sichergestellt werden, daß die Glasfasern gleichmäßig in der aufgeschmolzenen Masse verteilt werden.

Die Eindosierung des Additivs in Form eines Master-Batch ermöglicht eine genauere Dosierung des Additivs, da größere Mengen verwendet werden. Das Master-Batch umfaßt bevorzugt als Matrixmaterial das Polyamid, das auch in dem Verfahren aufkondensiert wird, es ist aber nicht darauf beschränkt. Die Konzentration des Additivs im Master-Batch beträgt vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-%, stärker bevorzugt 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 10 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Master-Batch. Darüberhinaus kann das Master-Batch auch noch weitere Zuschlagstoffe enthalten, wie sie beispielsweise oben beschrieben worden sind.

Die Herstellung eines solchen Master-Batch erfolgt in der üblichen Art und Weise, die dem Fachmann geläufig ist.

Insbesondere bevorzugt wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren zusätzlich ein Di- und/oder Polyamin und/oder  $\text{NH}_2$ -terminiertes Oligoamid mit einem Molekulargewicht von kleiner als 10.000, bevorzugt von 2.000 bis 500 eingesetzt. Vorzugsweise wird diese Verbindung vor der Zudosierung der Verbindung mit mindestens zwei Carbonateinheiten eingesetzt. Die Art dieser Verbindung ist nicht beschränkt; wesentlich sind die Aminogruppen bzw. die  $\text{NH}_2$ -Endgruppen. Vorzugsweise ist diese Verbindung jedoch ein Oligoamid, das in seiner Struktur dem herzustellenden Polyamid entspricht.

Die Zugabemenge des zusätzlichen Di- und/oder Polyamids und/oder NH<sub>2</sub>-terminierten Oligoamids beträgt 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Menge an eingesetztem Oligo- und/oder (Co-)Polyamid. Die Zugabe dieser speziellen Verbindung führt zu einer weiter verbesserten Aufkondensationsreaktion.

Weiterhin stellt die vorliegende Erfindung die Verwendung mindestens einer Verbindung mit mindestens zwei Carbonateinheiten zur Aufkondensierung von Oligo- und/oder (Co-)Polyamiden zur Verfügung. Bevorzugte Ausführungsformen dieser Verwendung ergeben sich aus dem oben gesagten.

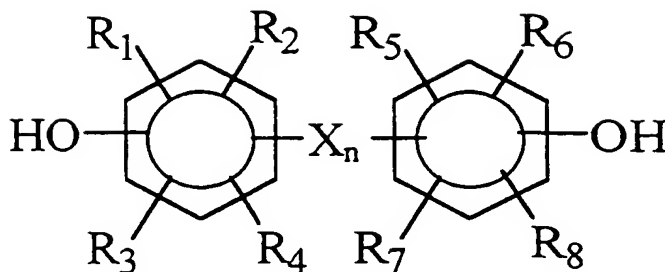
Weiterhin stellt die vorliegende Erfindung ein Additiv zur Aufkondensierung von Oligo- und/oder (Co-)Polyamiden zur Verfügung, das ein Strukturelement der Formel (I) enthält:



In dieser Formel bedeutet P einen Block, ausgewählt aus einem Oligo- oder Polyamidblock, einem Oligo- oder Polyesterblock, einem Oligo- oder Polyetherblock, einem Oligo- oder Polyetheresteramidblock und einem Oligo- oder Polyesteramidblock oder Mischungen davon oder (Block-)Copolymerblöcke davon. Beispiele und bevorzugte Ausführungsformen davon sind vorstehend im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ausgeführt.

CE<sup>1</sup> und CE<sup>2</sup> stellen jeweils eine Carbonateinheit dar, die gleich oder verschieden sein kann. L stellt eine Verbindungsguppe dar, ausgewählt aus zweiwertigen organischen Gruppen und einer Einfachbindung.

CE<sup>1</sup> und CE<sup>2</sup> werden unter Carbonateinheiten gewählt, die auf Grundlage der folgenden Verbindungen hergestellt werden können:



wobei

$n$  0 oder 1 ist;

$X$  -O-; -S-; -S-S-; -SO-; -SO<sub>2</sub>-; -SO<sub>2</sub>-NR<sub>12</sub>-; -CO-; -CO-O-;

-CO-NH-; -CH<sub>2</sub>-; -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-; -NR<sub>9</sub>-; -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- oder -CR<sub>10</sub>R<sub>11</sub>- bedeutet;

R<sub>1</sub> bis R<sub>8</sub>, jeweils unabhängig, H, Alkyl oder Halogen bedeuten;

R<sub>9</sub> H, Alkyl oder Acyl bedeutet; wobei R<sub>10</sub> und R<sub>11</sub> miteinander unter Bildung eines Ringes verbunden sind und R<sub>12</sub> Alkyl oder Acyl bedeutet.

Die Alkylgruppe ist vorzugsweise eine Gruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere bevorzugt mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen. Diese Gruppen können optional substituiert sein. Bevorzugte Beispiele von Substituenten sind Halogene (Cl, Br, F, I) und Alkoxygruppen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen.

Die Acylgruppe (-COR) ist vorzugsweise eine Acylgruppe, in der R H, Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder Aryl ist. Die Arylgruppe ist vorzugsweise eine Arylgruppe mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, die optional substituiert sein kann. Bevorzugt ist die Arylgruppe eine Phenylgruppe. Insbesondere bevorzugt ist R Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen. Der durch R<sub>10</sub> und R<sub>11</sub> gebildete Ring kann ein gesättigter oder ungesättigter Ring mit oder ohne Heteroatome sein. Bevorzugt ist dieser Ring ein 3- bis 12-gliedriger Ring, insbesondere bevorzugt ein 5- bis 8-gliedriger Ring. Weiter bevorzugt ist dieser Ring ein gesättigter Ring ohne Heteroatom. Insbesondere bevorzugt ist ein C<sub>6</sub>-Ring. Die Arylgruppe ist vorzugsweise eine Arylgruppe mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, die optional substituiert sein kann. Bevorzugt ist die Arylgruppe eine Phenylgruppe.

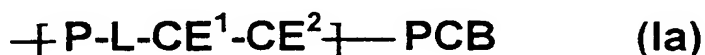
Bevorzugt sind Dioxydiphenylalkane, wie Bisphenol A, Bisphenol B, Bisphenol F, halogenierte Bisphenole, wie 3,3',5,5'-Tetrachlor- oder 3,3',5,5'-Tetrabrombisphenol A,

oder alkylierte Bisphenole, wie 3,3',5,5'-Tetramethylbisphenol A. Bevorzugt sind dabei Carbonateinheiten auf Grundlage von Bisphenol A oder Bisphenol F. Vorzugsweise sind CE<sup>1</sup> und CE<sup>2</sup> gleich.

Beispiele von zweiwertigen organischen Gruppen für L sind -COO-, -CO-, -O-, -NR-, -NHCOO-, -NHCONH-, -N(COR)-, wobei R eine Alkyl- oder Arylgruppe darstellt, -CONH- und -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- mit n gleich 1 bis 5. Bevorzugt ist L eine -COO- Gruppe.

Das erfindungsgemäße Additiv wird vorzugsweise zur Aufkondensierung von Oligo- und/oder (Co-)Polyamiden verwendet, insbesondere in dem oben beschriebenen Verfahren.

Vorzugsweise umfaßt das Additiv der Erfindung noch einen Oligo- oder Polycarbonatblock (PCB), verbunden mit dem Strukturelement der Formel (I) durch CE<sup>2</sup>.



Im Hinblick auf das Molekulargewicht der einzelnen Blöcke, deren chemische Natur, sowie die Konstitution der Carbonateinheiten gilt das oben, im Zusammenhang mit dem Verfahren ausgeführte.

Weist das erfindungsgemäße Additiv auch einen Oligo- oder Polycarbonatblock auf, so liegen Oligo- oder Polycarbonatblock und P in einem Verhältnis von 99:1 bis 5:95, vorzugsweise von 70:30 bis 30:70, stärker bevorzugt von 60:40 bis 40:60 und insbesondere von 50:50 vor, bezogen auf das Gewicht. Vorzugsweise ist das erfindungsgemäße Additiv eine Verbindung, in der P einen Oligo- oder Polyamidblock und L -COO- darstellt. Insbesondere bevorzugt weist dieses Additiv auch einen Oligo- oder Polycarbonatblock auf. Der Oligo- oder Polyamidblock ist vorzugsweise ein Oligo- oder Polyamid-6-Block.

Dieses bevorzugte Additiv kann, entgegen den Angaben im Stand der Technik, durch Reaktion eines Polyamids mit -COOH-Gruppen mit einem Polycarbonat erhalten

werden. Die Herstellung kann beispielsweise in einem Extruder unter den folgenden Reaktionsbedingungen erfolgen:

Ein Polycarbonat (PC) wird aufgeschmolzen (ca. 250 bis 300°C). Zur Schmelze wird ein Polyamid mit COOH-Gruppen (COOH-PA) zudosiert. Das Gewichtsverhältnis (PC) zu (COOH-PA) beträgt bevorzugt 10:90 bis 90:10, besonders bevorzugt 30:70 bis 70:30, insbesondere bevorzugt 55:45 bis 45:55 und am meisten bevorzugt 50:50. Dabei wird das (COOH-PA) aufgeschmolzen und reagiert mit dem (PC). Das durch diesen reaktiven Blendprozeß gebildete Additiv kann z.B. als Strang abgezogen, gekühlt, granuliert und getrocknet werden.

Das so erhaltene Additiv kann durch die Formel



dargestellt werden. Da die Einheit PC', die aus dem eingesetzten Polycarbonat PC stammt, eine Vielzahl von Carbonateinheiten umfaßt, ist die erfindungsgemäße Bedingung der Gegenwart zweier Carbonateinheiten erfüllt. Diese sind daher nicht mehr einzeln aufgeführt; es ist jedoch offensichtlich, daß obige Formeln unter die Formel (I) fällt.

In der Formel (II) können mit einem Polyamid mehrere Polycarbonatblöcke verbunden sein, da das Polyamid mit -COOH-Gruppen mehrere dieser Gruppen pro Molekül enthalten kann. Vorzugsweise ist n in Formel (II) von 1 bis 3, insbesondere bevorzugt 2.

Als Polycarbonat kann bei der oben beschriebenen Reaktion irgendein Polycarbonat verwendet werden, vorzugsweise ein Polycarbonat, abgeleitet von den im Zusammenhang mit CE1 und CE2 beschriebenen Ausgangsverbindungen. Vorzugsweise ist das Polycarbonat ein Polycarbonat aus Bisphenol A oder Bisphenol F.

Das Polycarbonat hat vorzugsweise eine Molmasse von 10.000 bis 30.000, insbesondere bevorzugt von 18.000 bis 24.000 und am meisten bevorzugt 20.000.

Als Polyamid zur Herstellung des Additivs kann irgendein Polyamid eingesetzt werden. Illustrative Beispiele sind vorstehend beschrieben. Bevorzugt ist das Polyamid ein Polyamid 6. Das Polyamid hat vorzugsweise ein Molekulargewicht von 5.000 bis 30.000, stärker bevorzugt von 10.000 bis 20.000 und insbesondere bevorzugt von 12.000 bis 17.000. Das Herstellen von -COOH-Gruppen in dem Polyamid kann durch bekannte Verfahren sichergestellt werden. Beispielsweise kann ein Polyamid mit einem Säureanhydrid, wie Trimellitsäureanhydrid, oder mit einer freien Säure, wie Adipinsäure, in der Schmelze umgesetzt werden.

Bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Additivs ist es möglich, konventionelle Umesterungskatalysatoren einzusetzen. Beispiele davon sind Natriumbisphenolat, Kaliumbisphenolat und die weiteren, dem Fachmann bekannten üblichen Verbindungen. Dieses Additiv kann in reiner Form oder in Form eines Master-Batch verwendet werden. Die dazu nötigen Vorrichtungen und Verfahren sind dem Fachmann bekannt und oben bereits ausgeführt.

Das erfindungsgemäße Additiv kann insbesondere vorteilhaft bei der Verarbeitung von Polyamid 4.6 verwendet werden. Polyamid 4.6 hat einen für Polyamide sehr hohen Schmelzpunkt ( $>290^{\circ}$ ) und gleichzeitig ein sehr enges Verarbeitungsfenster. D.h. für die Verarbeitung steht nur ein sehr enger Temperaturbereich zur Verfügung, in dem ohne Zersetzungserscheinungen Polyamid 4.6 verarbeitet werden kann. Die dafür erforderliche strikte Kontrolle der Verfahrensparameter während der Verarbeitung ist aufwendig und kostenintensiv.

Überraschend hat sich gezeigt, daß der Einsatz des erfindungsgemäßen Additivs bei der Verarbeitung von Polyamid 4.6 dazu führt, daß das Verarbeitungsfenster deutlich verbreitet werden kann.

Da der Zusatz des erfindungsgemäßen Additivs die Eigenschaften des Polyamid 4.6 nicht nachteilhaft beeinflusst, wird die Verarbeitung von Polyamid 4.6 erheblich vereinfacht. Eher kann mit einer Verbesserung von Materialeigenschaften gerechnet werden.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter beschrieben.



### **Beispiel I: Herstellung eines erfindungsgemäßen Additivs**

I.1: Ein erfindungsgemäßes Additiv wird hier in einem zweistufigen Verfahren hergestellt; die Herstellung kann jedoch auch in einem einstufigen Verfahren (siehe I.3) erreicht werden.

#### **Stufe 1: Herstellung eines Polyamid 6 mit COOH Gruppen**

4 kg/h (Durchsatz) eines Polyamid 6 wurden mit 52 g/h (Durchsatz) Trimellitsäureanhydrid in einem ZSK-30 Zweischneckenextruder bei 270°C und 100 U/min modifiziert. Das modifizierte Polyamid 6 mit einer mittleren Molmasse von 15.000 und zwei COOH-Endgruppen pro Molekül wurde als Strang abgezogen, im Wasserbad gekühlt, granuliert und getrocknet.

#### **Stufe 2: Additivherstellung durch reaktives Extrudieren**

2 kg/h Polycarbonat (Lexan 141/Handelsname) wurden im oben verwendeten Zweischneckenextruder bei 280°C aufgeschmolzen. In die Schmelze wurden 2 kg/h des oben hergestellten COOH-terminierten Polyamid 6 zudosiert. Das gebildete Additiv (im folgenden M1251) wurde als Strang abgezogen, im Wasserbad gekühlt, granuliert und getrocknet.

I.2: In derselben Art und Weise wurden weitere erfindungsgemäße Additive hergestellt.

COOH-terminiertes PA 6      Polycarbonat Gewichtsverhältnis

PA 6; Mw 15.000	Lexan 141	50:50 (B4)
PA 6; Mw 10.000	Lexan 141	50:50 (B5)
PA 6; Mw 5.000	Lexan 141	70:30 (B6)
PA 6; Mw 5.000	Lexan 141	50:50 (B7)
PA 6; Mw 5.000	Lexan 141	30:70 (B8)

I.3: Ein weiteres erfindungsgemäßes Additiv wurde in einem einstufigen Verfahren aus dem unter I.1 genannten Polyamid und Lexan 141 (Gewichtsverhältnis 50:50) unter direkter Zugabe von Adipinsäure hergestellt (B9). Die Verfahrensbedingungen entsprachen den oben für die 2.Stufe geschilderten.

### **Beispiel II: Aufkondensation von PA 6 und PA 6,6**

In den folgenden Beispielen wurde die Abhängigkeit der Aufkondensation von verschiedenen Parametern untersucht. Wenn nicht anders angegeben, fanden die Versuche mit einem ZSK-30 Zweischneckenextruder statt. Die Verarbeitungsbedingungen waren die üblichen.

#### **Abhängigkeit der Aufkondensationsreaktion von der Additivkonzentration**

Polyamid 6 und Polyamid 6,6 wurden bei einem Durchsatz von 8 kg/h in dem oben genannten Zweischneckenextruder mit gut mischenden, aber wenig scherenden Schnecken modifiziert. Als Vergleich ist jeweils eine Extrusion des reinen Polymeren angegeben. Als Kennwerte wurden jeweils Schmelzindex und Kerbschlagzähigkeit bestimmt. Die erhaltenen Meßwerte sind in der Tabelle 1 angegeben.

**TABELLE 1**

PA 6 + %M1251	KSZ [kJ/m <sup>2</sup> ]	MFI (290°C; 2,16 g) [g/10min]	PA 6,6 + x%M1251	KSZ [kJ/m <sup>2</sup> ]	MFI (290°C; 2,16 kg) [g/10min]
0,0	14,4	30	0,0	10,0	116
0,5	14,3	22	0,5	9,9	90
1,0	14,9	12	1,0	9,5	73
1,5	15,9	10	1,5	9,4	75
2,0	15,9	7	2,0	9,3	63
4,0	16,0	4	4,0	9,5	37
6,0	17,3	3			

KSZ: Kerbschlagzähigkeit

MFI: Schmelzindex

Die Zugabe des erfindungsgemäßen Additivs bei der Aufkondensierung zeigt schon bei einer Zugabemenge von nur 0,5 %, bezogen auf das Polyamid, eine deutliche Aufkondensationsreaktion, was sich durch die Abnahme des Schmelzindex manifestiert. Mit steigendem Gehalt an Additiv nimmt der Schmelzindex weiter ab, was den weiteren Anstieg des Molekulargewichts dokumentiert.

Gleichzeitig steigt die Kerbschlagzähigkeit an, was insbesondere bei PA 6 eindeutig dokumentiert ist und einen zusätzlichen positiven Effekt ausmacht.

#### Abhängigkeit der Aufkondensationsreaktion von den Verarbeitungsparametern

Polyamid 6 wurde bei drei verschiedenen Durchsätzen, zwei verschiedenen Temperaturen und mit zwei unterschiedlichen Schnecken (gut mischend und wenig scherend [Schnecke A] bzw. gut mischend und stärker scherend [Schnecke B]) aufkondensiert. Die Additivkonzentration (M1251) betrug jeweils 1 %. Als Vergleich sind jeweils die korrespondierenden Versuche ohne Additiv angegeben. Als Kennwerte wurden wiederum die Kerbschlagzähigkeit und der Schmelzindex bestimmt. Die erhaltenen Meßergebnisse sind in der Tabelle 2 angegeben.

Der variierende Durchsatz repräsentiert dabei eine Variation der Reaktionszeit, da bei steigendem Durchsatz die Verweilzeit und damit die zur Reaktion zur Verfügung stehende Zeit verkürzt wird.

**TABELLE 2**

<b>Schnecke B      Temperatur      280°C</b>				
Durchsatz [kg/h]	MFI PA6	MFI PA6+1%M1251	KSZ PA6	KSZ PA6+1%M1251
4	33	15	14,8	16,8
6	33	16	15,8	17,1
8	32	13	16,8	17,4
<b>Schnecke B      Temperatur      250°C</b>				
Durchsatz [kg/h]	MFI PA6	MFI PA6+1%M1251	KSZ PA6	KSZ PA6+1%M1251
4	32	13	14,8	17,4
6	32	14	15,8	17,6
8	31	12	16,8	17,8
<b>Schnecke A      Temperatur      280°C</b>				
Durchsatz [kg/h]	MFI PA6	MFI PA6+1%M1251	KSZ PA6	KSZ PA6+1%M1251
4	33	12	14,8	16,3
6	32	13	15,8	16,6
8	32	14	16,8	17,7
<b>Schnecke A      Temperatur      250°C</b>				
Durchsatz [kg/h]	MFI PA6	MFI PA6+1%M1251	KSZ PA6	KSZ PA6+1%M1251
4	32	14	14,8	16,3
6	33	13	15,8	16,1
8	30	12	16,8	14,9

MFI und KSZ wie in Tabelle 1

Die Ergebnisse demonstrieren, daß das erfindungsgemäße Additiv über ein weites Parameterfenster erfolgreich zur Aufkondensierung von Polyamiden eingesetzt werden kann. Dabei spielen die Verfahrensparameter keine wesentliche Rolle.

Dies ermöglicht insbesondere den Einsatz des Additivs, ohne daß eine kostspielige Umrüstung von Extrusionsanlagen notwendig wird.

Gleichzeitig wurde gezeigt, daß das erfindungsgemäße Additiv eine zügige Aufkondensation ermöglicht, da auch beim höchsten Durchsatz eine deutliche Molekulargewichtszunahme erreicht wird. Dabei traten Inhomogenitäten, wie Gele, nicht auf, wie Untersuchungen zur Lösungsviskosität und die Werte für die Kerbschlagzähigkeit zeigen. Stark inhomogene Proben würden verschlechterte Werte zeigen. Dies zeigt auch, daß das erfindungsgemäße Additiv keine Beeinflussung des Endproduktes über die Platzierung der Dosierungsstelle hervorruft.

#### Einfluß der Mehrfachverarbeitung auf die aufkondensierten Polyamide

Polyamid 6 wurde in feuchter und trockener Form, mit und ohne Zusatz von Additiv mehrfach extrudiert. Als Kennwerte wurden erneut Schmelzindex und Kerbschlagzähigkeit bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 angeführt. Die Extrusion wurde mit dem oben beschriebenen Extruder durchgeführt.

Stabile Produkteigenschaften, insbesondere MFI, bei mehrfacher Verarbeitung sind wichtig für Anwendungen der aufkondensierten Polyamide in Bereichen, in denen viel Polymerabfall in reiner Form anfällt. Dieser sollte möglichst ohne aufwendige Zwischenschritte wieder einsetzbar sein, um so die Kosten niedrig zu halten und Ressourcen zu schonen.

**TABELLE 3**

<b>Polyamid 6</b>		
	<b>getrocknet</b>	<b>ohne Additiv</b>
Extrusionen	MFI	KSZ
1.	33	14,8
2.	33	14,0
3.	30	14,2
4.	31	13,8
5.	33	13,8
<b>Polyamid 6</b>		
	<b>getrocknet</b>	<b>+1% M1251</b>
Extrusionen	MFI	KSZ
1.	11	15,6
2.	13	15,5
3.	15	14,7
4.	16	14,2
5.	19	14,1
<b>Polyamid 6</b>		
	<b>ungetrocknet</b>	<b>+1% M1251</b>
Extrusionen	MFI	KSZ
1.	13	15,8
2.	14	15,3
3.	16	14,9
<b>Polyamid 6</b>		
	<b>getrocknet</b>	<b>+1%B8</b>
Extrusionen	MFI	KSZ
1.	15	16,3
2.	11	16,0
3.	11	15,5
4.	13	14,9
5.	14	15,1

MFI und KSZ wie in Tabelle 1

Der Versuch mit ungetrocknetem Polyamid 6 ohne Additiv ist nicht aufgeführt, da er das erwartete Ergebnis, Abnahme der Kerbschlagzähigkeit und Anstieg des Schmelzindex, zeigte.

Der Versuch mit getrocknetem Polyamid 6 ohne Additiv zeigt, daß sorgfältig getrocknetes Polyamid mehrfach extrudierbar ist. Eine solche Trocknung ist aber technisch nur sehr aufwendig durchführbar, zusätzlich treten dabei erhebliche Energiekosten auf. Gleichzeitig steigen dabei die Kosten erheblich an, da die entsprechenden Geräte zur Verfügung gestellt werden müssen.

Die erfindungsgemäßen Versuche zeigen, insbesondere der Versuch mit dem Additiv B, daß eine stabile Aufkondensierung erreicht wird. Die guten Kennwerte verändern sich bei mehrfacher Extrusion nur in einem tolerierbaren Rahmen und bleiben stabil in dem gewünschten Bereich.

Selbst bei Verarbeitung von ungetrocknetem Polyamid kann eine gute Aufkondensierung erreicht werden. Die mehrfache Extrusion führt nicht zu einem unakzeptablen Absinken der Kerbschlagzähigkeit. Diese ist nach dreifacher Extrusion immer noch besser als die des reinen Polyamids nach nur einer Extrusion.

#### Einfluß der Additivzusammensetzung auf die Aufkondensationsreaktion

Polyamid 6 (Miramid PA 6; Handelsname) wurde mit den verschiedenen Additiven aus I.1 und I.2 modifiziert (Versuchsbedingungen wie bei der Evaluierung des Einflusses der Additivkonzentration). Die Ergebnisse der Schmelzindex- und Schlagzähigkeitsbestimmung sind in Tabelle 4 angegeben.

**TABELLE 4**

<b>Zusammensetzung</b>	<b>MFI</b>	<b>KSZ</b>
Pa 6	27	14,4
PA 6 + 1% B4	10	13,9
PA 6 + 1% B5	11	13,8
PA 6 + 1% B6	15	13,7
PA 6 + 1% B7	13	14,1
PA 6 + 1% B8	8	14,1
PA 6 + 1% B9	10	15,1

MFI und KSZ wie in Tabelle 1

Die Ergebnisse zeigen eindrucksvoll die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Additive. Insbesondere Additiv B8 zeigt aufgrund des hohen Carbonatanteils eine kostengünstige Variante auf. Additiv B9 zeigt, daß auch Additive, die in einem einstufigen Verfahren hergestellt wurden, erfolgreich zur Aufkondensierung verwendet werden können.

Einfluß von Glasfasern, Verarbeitungshilfsmitteln, Verarbeitungsstabilisatoren und Antioxidantien auf die Aufkondensationsreaktion

Polyamid 6 (wie in den vorhergehenden Versuchen) wurde mit verschiedenen Zuschlagstoffen compoundiert und ohne Additiv, mit einem erfindungsgemäßen Additiv sowie einem Additiv des Standes der Technik verarbeitet. Als Kennwerte wurden der Schmelzindex (MFI), die Biegefestigkeit (BF), der b-Wert im CIELab-System (b) und die Schlagzähigkeit nach Charpy (SZC) bestimmt. Die erhaltenen Meßwerte sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Die Eindosierung der Additive fand dabei, wenn nicht anders angegeben, gleich zu Beginn statt. Die Additive wurden als solche zudosiert.

Die Bestimmung der Schlagzähigkeit nach Charpy und des b-Wertes des CIELab-Systems wurden in Übereinstimmung mit den dafür geltenden Normbestimmungen durchgeführt.



**TABELLE 5**

Rezeptur {Versuchsnummer}	SZC [kJ/m <sup>2</sup> ]	BF [N/mm <sup>2</sup> ]	MFI (270°C;5kg)[g/10min]	b
{1} PA6 +30%GF(A) +0,3%VAH	59	225	60/57	-0,2
{2} PA6 +30%GF(A) +0,3%VAH +1,0%M1251	63	214	41/38	1,2
{3} PA6 +30%GF(A) +0,3%VAH +0,2%VAS +1,0%M1251	61	246	27/23	2,4
{4} PA6 +30%GF(A) +0,3%VAH +0,2%AX +1%M1251	61	240	19/20	3,1
{5} PA6 + 30%GF(A) +0,3%VAH +0,5%VA	63	232	29/27	-0,4
{6} PA6 +30%GF(B) +0,3%VAH	55	227	46/46	-0,6
{7} PA6 +30%GF(B) +0,3%VAH +1%M1251	56	226	26/26	1,4
{8} PA6 +30%GF(B) +0,3%VAH +0,5%VA	55	218	31/27	1,0
{9} PA6 +30%GF(A) +0,3%VAH +1%M1251 (#)	67	237	18/19	2,1
{10} PA6 +30%GF(B) +0,3%VAH +5%M1251			22/22	

GF(A): Glasfaserstapel der Firma Owens Corning

GF(B): Glasfaserstapel der Firma Glasseiden GmbH Oschatz

VAH: Montanat (Verarbeitungshilfsmittel)

VAS: Phosphonat (Verarbeitungsstabilisator)

AX: Mischung aus Phosphit und st. gehindertem phenolischen Antioxidans

VA: Additiv mit nur einer Carbonateinheit

(#): Zudosierung des Additivs erfolgte erst bei Zugabe der Glasfasern

Die erfindungsgemäßen Versuche {2} bis {4},{7},{9} und {10} zeigen, daß das erfindungsgemäße Additiv eine erfolgreiche Aufkondensierung auch in Gegenwart verschiedener Zuschlag-stoffe ermöglicht. Weder Glasfasern noch Verarbeitungshilfsmittel oder Antioxidationsmittel führen zu einer Verschlechterung der Reaktion. Im Gegenteil, mit dem Zuschlagstoff H175 tritt sogar eine verstärkte Aufkondensation auf, was nur durch einen überraschenden Synergismus erklärt werden kann.

Die b-Werte zeigen, daß das erfindungsgemäße Additiv nur eine schwache Vergilbung hervorruft, die in einem akzeptablen Bereich liegt (zunehmend positiver b-Wert bedeutet Zunahme der Vergilbung). Die Versuche ohne Additiv zeigen im Vergleich dazu einen erwarteten hohen MFI, d.h. eine Aufkondensation hat hier nur unwesentlich stattgefunden. Die Versuche mit einem nicht erfindungsgemäßen Additiv zeigen zwar akzeptable Werte, jedoch war die Handhabung schwierig. Weiterhin war mit diesem Additiv eine Aufkondensierung in Gegenwart von AX und VAS nur mit erhöhtem Einsatz an Additiv möglich, da störende Nebenreaktionen auftraten. Dies zeigt wiederum die überlegene Wirkung der erfindungsgemäßen Additive, die solche Nebenreaktionen nicht zeigen.

Versuch {9} zeigt, daß eine erfindungsgemäße Verfahrensführung auch dann möglich ist, wenn das Additiv erst relativ spät zusammen mit den Glasfasern eindosiert wird. Die Aufkondensationsreaktion ist sehr gut und auch die Schlagzähigkeit nach Charpy ist hervorragend.

Aufkondensierungsreaktionen bei erfindungsgemäßer Verwendung von Additiven mit geringer Anzahl an Carbonateinheiten

Synthese des Additivs OC I:

0,3 mol (64,3 g) Diphenylcarbonat (DPC) wurden mit 0,2 mol (46,7 g) Bisphenol A und einer Spatelspitze Zinkacetylacetonat (als Katalysator) 4 Stunden bei 240°C unter Stickstoff gerührt. Das entstehende Phenol wurde abdestilliert. Das erhaltene feste Produkt war ein Oligocarbonat mit durchschnittlich 3 Carbonateinheiten.

Synthese des Additivs OC II:

0,3 mol (64,3 g) Diphenylcarbonat (DPC) wurden mit 0,2 mol (18 g) 1,4-Butandiol und einer Spatelspitze Zinkacetylacetonat (als Katalysator) 5 Stunden bei 180°C und dann 1 Stunde bei 220°C unter Stickstoff gerührt. Das entstehende Phenol wurde abdestilliert. Die erhaltene ölige Flüssigkeit war ein Oligocarbonat mit durchschnittlich 3 Carbonateinheiten.

Die synthetisierten Additive OC I und OC II wurden in Laborkneteruntersuchungen zur Aufkondensation von Polyamid 6 eingesetzt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 dargestellt.

**Tabelle 6**

Polymer	Additiv	Drehmoment [Nm]
50 g PA-6	ohne	1,8 Nm
50 g PA-6	OC I      0,5 g = 1 Ma.-%	3,5 Nm
50 g PA-6	OC I      1 g = 2 Ma.-%	8,0 Nm
50 g PA-6	OC I      2 g = 4 Ma.-%	14,0 Nm
50 g PA-6	OC II     0,6 g = 1,2 Ma.-%	3,5 Nm
50 g PA-6	OC II     1,1 g = 2,2 Ma.-%	7,4 Nm

Versuchsbedingungen: Haake-Laborknetter, elektrisch beheizte Kammer  
50 g PA-6; 250°C; 80 U/min  
OC I – Dosierung als Festsubstanz  
OC II – Dosierung als Flüssigkeit (Rückwaage des  
Tropfers), Reaktion langsamer

Die in der Tabelle gezeigten Drehmomente zeigen, dass auch erfindungsgemäß verwendete Additive mit einer geringen Anzahl an Carbonateinheiten wirksam zur Aufkondensierung verwendet werden können. Die erreichte Steigerung der Werte für das Drehmoment zeigen, dass eine Aufkondensationsreaktion stattfindet.

### **Beispiel III: Kompatibilisierung von Polycarbonat-Polyamid 6-Blends**

Polyamid 6 (Ultramid-Typ) wurde mit Polycarbonat (Lexan-Typ) in einem Haake-Doppelschneckenextruder mit einer speziellen Compoundierschnecke (Wellendurchmesser 16 mm) mit einem Durchsatz von 2 kg/h unter Zusatz der in Tabelle 7 angegebenen Menge an Additiv (B5: Polyamid 6-Polycarbonat-Blockcopolymer aus Beispiel 1) verarbeitet. Als Vergleichsbeispiel wurde reines Polycarbonat verwendet. Die Produkte wurden nach Granulierung sofort im Vakuum bei 90°C getrocknet, so dass kein Wasser vom Polyamid aufgenommen werden konnte. Dann wurde durch Spritzgießen zu Prüfkörpern verarbeitet. Die Prüfkörper wurden unter spritzgießtrockenen Bedingungen auf Zugfestigkeit (Maximalspannung) und E-Modul geprüft. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 7 angegeben.

**Tabelle 7**

<b>Werkstoff</b>	<b>Zugfestigkeit [MPa]</b>	<b>E-Modul [MPa]</b>
100 Ma.-% PC + 0 Ma.-% B5	61,2	2210
100 Ma.-% PC + 2 Ma.-% B5	57,3	2228
100 Ma.-% PC + 4 Ma.-% B5	56,4	2260
100 Ma.-% PC + 6 Ma.-% B5	56,0	2260
80 Ma.-% PC/20 Ma.-% PA 6 + 0 Ma.-% B5	48,8	2310
80 Ma.-% PC/20 Ma.-% PA 6 + 2 Ma.-% B5	62,3	2260
80 Ma.-% PC/20 Ma.-% PA 6 + 4 Ma.-% B5	61,6	2240
80 Ma.-% PC/20 Ma.-% PA 6 + 6 Ma.-% B5	63,4	2260

Weiter wurde der Schmelzflussindex (MFI) getestet. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 8 angegeben.

**Tabelle 8**

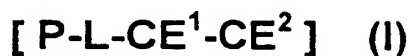
<b>Werkstoff</b>	<b>MFI 280°C, 2,16 kg) [g/10 min]</b>
100 Ma.-% PC + 0 Ma.-% B5	13,1
100 Ma.-% PC + 2 Ma.-% B5	15,4
100 Ma.-% PC + 4 Ma.-% B5	15,6
100 Ma.-% PC + 6 Ma.-% B5	16,7
80 Ma.-% PC/20 Ma.-% PA 6 + 0 Ma.-% B5	18,1
80 Ma.-% PC/20 Ma.-% PA 6 + 2 Ma.-% B5	29,8
60 Ma.-% PC/40 Ma.-% PA 6 + 0 Ma.-% B5	12,1
60 Ma.-% PC/40 Ma.-% PA 6 + 2 Ma.-% B5	16,2

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass eine ausgezeichnete Kompatibilisierung erreicht wurde.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufkondensierung von Oligo- und/oder (Co-)Polyamiden, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Additiv mindestens eine Verbindung mit mindestens zwei Carbonateinheiten verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Additiv zusätzlich Oligo- oder Poly-amid-, -ester-, -ether-, -etheresteramid- oder -esteramideinheiten enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Additiv einen Schmelzindex von 20 bis 300 aufweist.
4. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Additiv ein Blockcopolymer vom AB- oder A[BA]<sub>n</sub> ≥ 1-Typ ist, worin A einen Polycarbonatblock und B einen Nichtpolycarbonatblock darstellt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Block B aus einem Oligo- oder Polyamidblock, einem Oligo- oder Polyesterblock, einem Oligo- oder Polyetherblock, einem Oligo- oder Polyetheresteramidblock oder einem Oligo- oder Polyesteramidblock oder Gemischen oder (Block-)Copolymeren davon ausgewählt wird.
6. Verwendung mindestens einer Verbindung mit mindestens zwei Carbonateinheiten als Additiv zur Aufkondensierung von Oligo- und/oder (Co-)Polyamiden.
7. Verwendung nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Verbindung mit mindestens zwei Carbonateinheiten zusätzlich Oligo- oder Poly-amid-, -ester-, -ether-, -etheresteramid- oder -esteramideinheiten enthält.

8. Verwendung nach Anspruch 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Verbindung einen Schmelzindex von 20 bis 300 aufweist.
9. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Verbindung ein Blockcopolymer vom AB- oder  $A[BA]_{n \geq 1}$ -Typ ist, worin A einen Polycarbonatblock und B einen Nichtpolycarbonatblock darstellt.
10. Verwendung nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Block B aus einem Oligo- oder Polyamidblock, einem Oligo- oder Polyesterblock, einem Oligo- oder Polyetherblock, einem Oligo- oder Polyetheresteramidblock oder einem Oligo- oder Polyesteramidblock oder Gemischen oder (Block-)Copolymeren davon ausgewählt wird.
11. Verwendung mindestens eines Blockcopolymeren vom AB- oder  $A[BA]_{n \geq 1}$ -Typ, worin A einen Polycarbonatblock und B einen Nichtpolycarbonatblock darstellt, zur Kompatibilisierung von Polymerblends, umfassend Polymere vom Typ A und vom Typ B.
12. Additiv zur Aufkondensierung von Oligo- und/oder (Co-)Polyamiden, enthaltend mindestens ein Strukturelement mit der Formel (I):



worin P einen Oligo- oder Polyamidblock, einen Oligo- oder Polyesterblock, einen Oligo- oder Polyetherblock, einen Oligo- oder Polyetheresteramidblock oder einen Oligo- oder Polyesteramidblock darstellt,  $CE^1$  und  $CE^2$  jeweils Carbonateinheiten darstellen, die gleich oder verschieden sein können und L eine Verbindungsgruppe darstellt, ausgewählt aus zweiwertigen Gruppen und einer Einfachbindung.

13. Additiv nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß L-COO- darstellt.

14. Additiv nach Anspruch 11 oder 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß es zusätzlich einen Oligo- oder Polycarbonatblock umfaßt, verbunden mit dem Strukturelement (I) durch CE<sup>2</sup>.
15. Additiv nach Anspruch 12 oder 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß P einen Oligo- oder Polyamidblock darstellt.
16. Additiv nach Anspruch 11, erhältlich durch reaktives Extrudieren eines Polycarbonats mit einem -COOH-terminierten Polyamid.
17. Verwendung des Additivs nach mindestens einem der Ansprüche 12 bis 16 zur Kompatibilisierung von Blends aus Polyamid und Polycarbonat.



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
9. November 2000 (09.11.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 00/66650 A3**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 81/00,  
69/00, C08L 77/00 // (C08L 77/00, 69:00, 87:00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/03757

(22) Internationales Anmeldedatum:  
26. April 2000 (26.04.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 20 336.9 3. Mai 1999 (03.05.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): L. BRUEGGEMANN KG SPRIT- UND CHEMIS-  
CHE FABRIK [DE/DE]; Salzstrasse 123-131, D-74076  
Heilbronn (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LEHMANN, Dieter  
[DE/DE]; Elsa-Brandström-Weg 7, D-01640 Coswig (DE).  
TITZSCHKAU, Klaus [DE/DE]; Löwensteinerstrasse 45,  
D-71543 Wüstenrot (DE).

(74) Anwalt: GRÜNECKER, KINKELDEY, STOCKMAIR  
& SCHWANHÄUSSER; Maximilianstrasse 58, D-80538  
München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,  
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,  
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO,  
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasis-  
ches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,  
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen  
Recherchenberichts: 26. April 2001

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

WO 00/66650 A3

(54) Title: CARBOXYL FUNCTIONAL ADDITIVE FOR CONDENSING POLYAMIDES

(54) Bezeichnung: CARBOXYLFUNKTIONELLES ADDITIV ZUR AUFKONDENSIERUNG VON POLYAMIDEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for condensing polyamides, using an additive containing carbonate units. Said inventive method achieves a reliable and rapid condensation.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufkondensierung von Polyamiden unter Verwendung eines Additivs mit Carbonateinheiten. Damit wird eine sichere und schnellere Aufkondensation erreicht.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP00/03757

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G 81/00 C08G 69/00 C08I 77/00 // (C08L 77/00, 69;00, 87;00)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A55X C08G C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0415 069 A (GEN ELECTRIC) 6 March 1991 (06.03.91), claim 10	12, 14, 15
X	EP 0 837 088 A (INVENTA AG) 22 April 1998 (22.04.98) Claims 1-10	1, 12, 14, 15
X	example 12	17
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199317 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1993.140481 XP002148962 & JP 05 078561 A (INUI T), 30 March 1993 (30.03.93), abstract	12, 17
	- / - -	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 October 2000 (01.10.00)

Date of mailing of the international search report

14 December 2000 (14.12.00)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office  
Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 00/03757

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199317 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1993-140479 XP002148963 & JP 05 078559 A (INUI T), 30 March 1993 (30.03.93), abstract	12, 17
X	"AN 1991-364169" PLASDOC - CENTRAL PATENTS INDEX - BASIC ABSTRACTS JOURNAL, SECTION A., Vol. 1991, XP002148960 DERWENT PUBLICATIONS LTD. LONDON., GB paragraph details & JP 03 237155 A (TORAY IND INC) 23 October 1991 (23.10.91)	12
X	"AN 1989-337163" PLASDOC - CENTRAL PATENTS INDEX - BASIC ABSTRACTS JOURNAL, SECTION A., Vol. 1989, XP002148961 DERWENT PUBLICATIONS LTD. LONDON., GB paragraph details & JP 01 252640 A (ASAHI CHEM CORP) 9 October 1989 (09.10.89)	1, 12

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 00/03757

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☒ Claims Nos.: 3,8,13,16  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
see supplemental sheet PCT/ISA/210
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/EP 00/03757

Continuation of field I.2

Relevant patent claims nos. 13 and 16 relate to an additive for condensing polyamides, characterised by a compound with segment formula L. Both claims are formulated as being independent of claim no. 11. The latter is formulated as a claim for the use of an additive with the formula ABA, whereby no segment L is mentioned.

This dependency appears in the given context to lack clarity under the terms of PCT Article 6.

Relevant claims nos. 3 and 8 relate to a product, which is defined using the following parameters:

P1: Melting index as a non-specific number

The use of this parameter appears in the given context to lack clarity under the terms of PCT Article 6. It is impossible to compare the parameter selected by the applicant with that which discloses prior art, in particular with DIN ISO 1133. This absence of clarity is such that it makes it impossible to conduct a meaningful and complete search.

The applicant is therefore advised that patent claims, or sections of patent claims relating to inventions for which no international search report was drafted, cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). EPO policy, when acting as an International Preliminary Examining Authority, is normally not to carry out a preliminary examination of subject matter, for which no search has been conducted. This is also the case, irrespective of whether the claims are amended following receipt of the international search report (PCT Article 19) or during any PCT Chapter II procedure whereby the applicant submits new patent claims.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/03757

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0415069	A	06-03-1991	US	4960836 A	02-10-1990
			CA	2019530 A	16-02-1991
			DE	69013816 D	08-12-1994
			DE	69013816 T	01-06-1995
			ES	2064553 T	01-02-1995
			JP	3149226 A	25-06-1991
			JP	7033431 B	12-04-1995
EP 0837088	A	22-04-1998	DE	19643143 A	23-04-1998
			BR	9705084 A	06-07-1999
			JP	10226777 A	25-08-1998
			US	5932686 A	03-08-1999
JP 5078561	A	30-03-1993	NONE		
JP 5078559	A	30-03-1993	NONE		

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/03757

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G81/00 C08G69/00 C08L77/00 //(C08L77/00,69:00,87:00)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A55X C08G C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 415 069 A (GEN ELECTRIC) 6. März 1991 (1991-03-06) Anspruch 10	12,14,15
X	EP 0 837 088 A (INVENTA AG) 22. April 1998 (1998-04-22) Ansprüche 1-10	1,12,14,15
X	Beispiel 12	17
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199317 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1993-140481 XP002148962 & JP 05 078561 A (INUI T), 30. März 1993 (1993-03-30) Zusammenfassung	12,17

-/-



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

### \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. Oktober 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14.12.2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schueler, D

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 199317  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class A23, AN 1993-140479  XP002148963  &amp; JP 05 078559 A (INUI T),  30. März 1993 (1993-03-30)  Zusammenfassung</p> <p>---</p>	12,17
X	<p>"AN 1991-364169"  PLASDOC - CENTRAL PATENTS INDEX - BASIC  ABSTRACTS JOURNAL, SECTION A.,  Bd. 1991, XP002148960  DERWENT PUBLICATIONS LTD. LONDON., GB  Abschnitt Details  &amp; JP 03 237155 A (TORAY IND INC)  23. Oktober 1991 (1991-10-23)</p> <p>---</p>	12
X	<p>"AN 1989-337163"  PLASDOC - CENTRAL PATENTS INDEX - BASIC  ABSTRACTS JOURNAL, SECTION A.,  Bd. 1989, XP002148961  DERWENT PUBLICATIONS LTD. LONDON., GB  Abschnitt Beispiele  &amp; JP 01 252640 A (ASAHI CHEM CORP)  9. Oktober 1989 (1989-10-09)</p> <p>-----</p>	1,12

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen  
PCT/EP 00/03757

## Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.  
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☒ Ansprüche Nr. 3 8 13 16  
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich  
siehe Zusatzblatt WEITERE ANGABEN PCT/ISA/210
3. ☐ Ansprüche Nr.  
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

## Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.  
☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

## WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld I.2

Ansprüche Nr.: 3 8 13 16

Die geltenden Patentansprüche 13 und 16 beschreiben ein Additiv zur Aufkondensierung von Polyamiden, charakterisiert durch eine Verbindung mit der Segmentformel L. Beide Ansprüche sind formuliert als abhängig von Anspruch Nr. 11. Dieser Anspruch ist formuliert als Verwendungsanspruch für ein Additiv mit der Formel ABA, wobei ein Segment L nicht erwähnt oder definiert ist.

Diese Abhängigkeit muss im gegebenen Zusammenhang als Mangel an Klarheit im Sinne von Art. 6 PCT erscheinen.

Die geltenden Patentansprüche 3 und 8 sind auf ein Produkt/Verfahren, das mittels des folgenden Parameters definiert wird, zu beziehen:

P1: Schmelzindex als dimensionslose Zahl

Die Verwendung dieses Parameter muß im gegebenen Zusammenhang als Mangel an Klarheit im Sinne von Art. 6 PCT erscheinen. Es ist unmöglich, die vom Anmelder gewählten Parameter mit dem zu vergleichen, was der Stand der Technik, insbesondere die DIN ISO 1133, hierzu offenbart. Der Mangel an Klarheit ist dergestalt, daß er eine sinnvolle vollständige Recherche unmöglich macht.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche, oder Teile von Patentansprüchen, auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentanprüche vorlegt.

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/03757

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0415069 A	06-03-1991	US 4960836 A	02-10-1990
		CA 2019530 A	16-02-1991
		DE 69013816 D	08-12-1994
		DE 69013816 T	01-06-1995
		ES 2064553 T	01-02-1995
		JP 3149226 A	25-06-1991
		JP 7033431 B	12-04-1995
EP 0837088 A	22-04-1998	DE 19643143 A	23-04-1998
		BR 9705084 A	06-07-1999
		JP 10226777 A	25-08-1998
		US 5932686 A	03-08-1999
JP 5078561 A	30-03-1993	KEINE	
JP 5078559 A	30-03-1993	KEINE	

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**